

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-156219**

(43)Date of publication of application : **06.06.2000**

(51)Int.Cl. **H01M 2/36**

H01M 2/02

// H01M 10/40

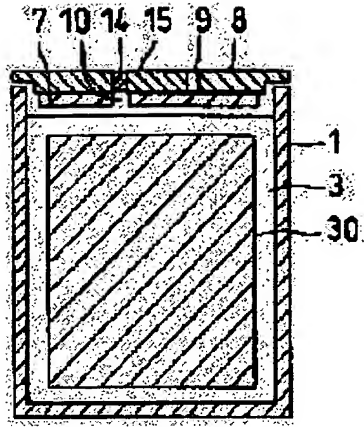
(21)Application number : **10-327899** (71)Applicant : **TOSHIBA CORP**

(22)Date of filing : **18.11.1998** (72)Inventor : **TOGAWA RYUICHI**

OKADA NAOTADA

(54) **ENCLOSED CELL AND ITS MANUFACTURE**

(57)Abstract:



PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an enclosed cell having such a structure that a liquid injection hole is airtightly sealed even in the case where in joining a cover body airtightly to an opening of the exterior can of the enclosed cell and sealing the liquid injection hole by laser welding, a short side

of a cover body surface including the liquid injection hole is so small in size that it is difficult to ensure the bonding space around the liquid injection hole, or even in the case where the liquid injection hole is adhered to the electrolyte, and provide its manufacturing method.

SOLUTION: A liquid injection hole 10 for injecting electrolyte 30 into an amount can 1 is formed on a cover body 8 or the exterior can 1 of an enclosed cell, a closure body 14 made of an aluminum or aluminum alloy is inserted into the liquid injection hole 10 after the injection of the electrolyte 30, and this inserted closure body 14 is spot welded by the pulse laser beam for sealing the liquid injection hole 10.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-156219

(P2000-156219A)

(43) 公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M 2/36	1 0 1	H 0 1 M 2/36	1 0 1 C 5 H 0 1 1
2/02		2/02	A 5 H 0 2 3
// H 0 1 M 10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-327899

(22) 出願日 平成10年11月18日(1998.11.18)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 外川 隆一

神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株

式会社東芝生産技術研究所内

(72) 発明者 岡田 直忠

神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株

式会社東芝生産技術研究所内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外1名)

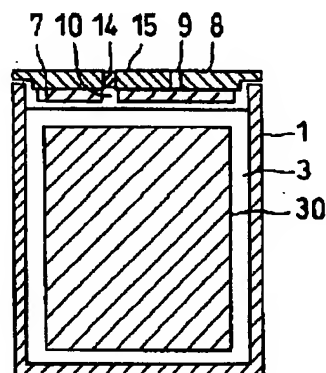
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密閉電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 密閉電池の外装缶の開口部に蓋体を気密に接合し、注液孔をレーザー溶接で封止する際、注液孔を含む蓋体面の短辺の寸法が小さく、注液孔周辺に接合部を確保することが困難な場合、また注液孔が電解液に付着されている場合でも、注液孔を気密に封止した構造を有する密閉電池およびその製造方法。

【解決手段】 密閉電池の蓋体8または外装缶1のいずれかに、電解液30を外装缶1内に注液するための注液孔10を設け、この注液孔10に電解液30を注液後にアルミニウムまたはアルミニウム系合金からなる栓体14を挿入し、この挿入した栓体14をパルスレーザー光によるスポット溶接で溶接し、注液孔10を封止する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 開口部を有するアルミニウムまたはアルミニウム系合金の外装缶と、この外装缶内に収納されセバレータを挟んで対峙された正極および負極を有する発電要素と、前記外装缶の開口部に接合されたアルミニウムまたはアルミニウム系合金の蓋体と、前記発電要素に電氣的に接続され前記蓋体に固定された電極端子とを具備した密閉電池において、前記蓋体または外装缶のいずれかに設けられた電解液を前記外装缶内に注液するための注液孔と、この注液孔の内部に装入されたアルミニウムまたはアルミニウム系合金からなる栓体とを具備し、この挿入された栓体はレーザー光による溶接で前記注液孔が封止されていることを特徴とする密閉電池。

【請求項2】 前記注液孔は、円柱状または深さ方向に狭まりを有する円錐台形状であることを特徴とする請求項1記載の密閉電池。

【請求項3】 前記栓体は、アルミニウムまたはアルミニウム系合金からなり円柱状、円錐台形状あるいは球形状であることを特徴とする請求項1又は請求項2のいずれかに記載の密閉電池。

【請求項4】 前記アルミニウムは純度が99.3%以上の純アルミニウムであり、前記アルミニウム系合金はマンガンの含有率が1.0～1.5重量%、シリコンの含有率が0.6重量%以下、鉄の含有率が0.7重量%以下であることAとを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の密閉電池。

【請求項5】 金属製の外装缶内にセバレータを挟んで対峙した正極および負極を有する発電要素を収納する工程と、

前記発電要素と電氣的に接続された電極端子を形成する工程と、

前記外装缶の開口部にアルミニウムまたはアルミニウム系合金からなる蓋体を溶接により接合する工程と、

前記蓋体が溶接された後に、前記外装缶内に電解液を前記蓋体または前記外装缶に設けられた注液孔から注液する工程と、

前記注液する工程が終了後に、前記注液孔にアルミニウムまたはアルミニウム系合金からなる栓体を挿入する工程と、この挿入された前記栓体を、レーザー光を照射して溶接により前記注液孔を塞ぐ工程とを具備したことを特徴とする密閉電池の製造方法。

【請求項6】 前記レーザー光は、矩形の前半部とこれより出力の高いピークを持つ後半部を組合せた出力パルス波形で形成されていることを特徴とする請求項5に記載の密閉電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、密閉電池およびその製造方法に関し、特に電解液の注入孔を封止する構造

とその方法を改良した密閉電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、パソコンなどの電子機器の小型化、軽量化、コードレス化に伴い、その駆動電源として小型、軽量でエネルギー密度が高く、繰り返し充放電が可能な二次電池が要望されている。この種の二次電池としては、負極活物質にリチウム、リチウム合金等を用い、正極活物質としてバナジウム、チタン、モリブデン、ニオブなどの酸化物、硫化物、セレン化物を用いたものが知られている。最近では負極活物質にカーボンを用い、正極活物質にはリチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物を用いたリチウムイオン二次電池の開発、商品化されている。

【0003】また、電池の形状としてコイン形、筒形の他に機器の薄型化、省スペース化の要請から角形、長円形などの収納時に体積効率の優れた電池の要求も高まっている。

【0004】また、一般に、密閉電池の密閉構造は長辺部と短辺部とを有する角型密閉電池を例にとると次のようなものが知られている。

【0005】(1)開口部を有する金属からなる有底角形の外装缶内に発電要素を収納し、この外装缶の開口部にハーメティックシールにより絶縁された電極端子および電解液の注液孔を有する金属板材からなる蓋体を溶接して接合し、電解液を蓋体の注液孔を通して外装缶内に注入した後、金属薄板材からなる封止蓋を、蓋体または外装缶にレーザー溶接によるシーム接合をし、注液孔を塞いで密閉した電池。

【0006】(2)前記(1)と同様に電解液を注入した後、注液孔にエチレン・プロピレンゴム製の球形状の封止部材を挿入し、さらに金属薄板材からなる封止蓋を、前記注液孔を含む蓋体または外装缶にレーザー溶接によるシーム接合またはスポット接合をし、注液孔を塞いで密閉した電池。

【0007】(3)前記(1)と同様に電解液を注入した後、注液孔に球形状の金属製の栓体を差込み、この栓体と蓋体を前記注入孔の近傍でろう付けまたは抵抗溶接により接合し、注液孔を塞いで密閉した電池。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記(1)の構造を有する角型密閉電池では、溶接時の入熱により注液した電解液が蒸発して注液孔より吹き出し、溶接に悪影響を与えている。その結果として製造時の歩留まりが低下する。

【0009】また、上記(2)の構造を有する角型密閉電池では、溶接時の入熱による電解液が蒸発することがなく、(1)に比べて封止は良好に行われるが、封止蓋と注液孔の接合部が注液孔の周囲に存在するため、注液孔を含む蓋体面の短辺の寸法が小さくなり、注液孔の直

径に近くなると、接合部の確保が困難になる。かつ、封止部材が必要とされるために製造コストが上昇する。

【0010】更に、上記(3)の構造を有する角型密閉電池では、短辺部の寸法の縮小が可能で部品数も変わらないので低コストが実現できる。しかし、電解液が付着している注液孔と栓体とで抵抗溶接やろう付けされるため、電解液の蒸発により栓体の接合不良を招く恐れがある。また、軽量化を図る目的で蓋体をアルミニウムまたはアルミニウム系合金により形成する場合、栓体をろう付けや抵抗溶接により蓋体の注液孔に接合することが困難になる。さらに、抵抗溶接においては溶接時に電極にスブラッシュが付着し、電極の寿命を低下させる問題がある。

【0011】なお、上記(1)および(3)の技術では、注液孔が設けられる位置が外装缶の底面や側面であつても、部位が異なるだけで、他の構成が変わらないため同様な問題が起こる。また、角型の密閉電池のみならず円筒缶の密閉電池であっても、前記(1)の技術では、角型と同様な理由から接合不良が起こったり、接合自体が困難になる。そして、(2)の技術では角型と同様な理由からコストが上昇する。

【0012】本発明はこれらの事情にもとづいてなされたもので、外装缶の開口部に蓋体を気密に接合し、蓋体に孔設された注液孔をレーザ溶接で封止する際、注液孔を含む蓋体面の短辺の寸法が小さく、注液孔周辺に接合部を確保することが困難な場合、また注液孔が電解液に付着されている場合でも、注液孔を確実に気密に封止した構造を有する密閉電池およびその製造方法を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明による手段によれば、開口部を有するアルミニウムまたはアルミニウム系合金の外装缶と、この外装缶内に収納されセパレータを挟んで対峙された正極および負極を有する発電要素と、前記外装缶の開口部に接合されたアルミニウムまたはアルミニウム系合金の蓋体と、前記発電要素に電気的に接続され前記蓋体に固定された電極端子とを具備した密閉電池において、前記蓋体または外装缶のいずれかに設けられた電解液を前記外装缶内に注液するための注液孔と、この注液孔の内部に装入されたアルミニウムまたはアルミニウム系合金からなる栓体とを具備し、この挿入された栓体はレーザ光による溶接で前記注液孔が封止されていることを特徴とする密閉電池である。

【0014】また請求項2の発明による手段によれば、前記注液孔は、円柱状または深さ方向に狭まりを有する円錐台形状であることを特徴とする密閉電池である。

【0015】また請求項3の発明による手段によれば、前記栓体は、アルミニウムまたはアルミニウム系合金からなり円柱状、円錐台形状あるいは球形状であることを特徴とする請求項1又は請求項2のいずれかに記載の密

閉電池である。

【0016】また請求項4の発明による手段によれば、前記アルミニウムは純度が99.3%以上の純アルミニウムであり、前記アルミニウム系合金はマンガンの含有率が1.0~1.5重量%、シリコンの含有率が0.6重量%以下、鉄の含有率が0.7重量%以下であることを特徴とする密閉電池である。

【0017】また請求項5の発明による手段によれば、金属製の外装缶内にセパレータを挟んで対峙した正極および負極を有する発電要素を収納する工程と、前記発電要素と電気的に接続された電極端子を形成する工程と、前記外装缶の開口部にアルミニウムまたはアルミニウム系合金からなる蓋体を溶接により接合する工程と、前記蓋体が溶接された後に、前記外装缶内に電解液を前記蓋体または前記外装缶に設けられた注液孔から注液する工程と、前記注液する工程が終了後に、前記注液孔にアルミニウムまたはアルミニウム系合金からなる栓体を挿入する工程と、この挿入された前記栓体を、レーザ光を照射して溶接により前記注液孔を塞ぐ工程とを具備したことを特徴とする密閉電池の製造方法である。

【0018】また請求項6の発明による手段によれば、前記レーザ光は、矩形の前半部とこれより出力の高いピークを持つ後半部を組合わせた出力パルス波形で形成されていることを特徴とする密閉電池の製造方法である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わる密閉電池を、角型密閉電池を例として図面を参照して詳細に説明する。

【0020】ここで、角型とは外装缶を発電要素を含む面で切断したときの断面形状が長方形であることを意味するが、各コーナの部分がアール状に形成されているものも含む。

【0021】図1は、本発明に係わる密閉電池、例えば角型密閉リチウムイオン二次電池を示す斜視図、図2は図1に示す二次電池の縦断面図、図3は図1に示す二次電池の上面図である。

【0022】すなわち、アルミニウムまたはアルミニウム系合金からなる有底矩形筒状をなす外装缶1は正極端子を兼ねている。この外装缶1の底部内面に絶縁フィルム2が配置されている。また、底部には図示しない防爆用の溝が設けられている。

【0023】発電要素である電極体3は、外装缶1の内部に収納されている。電極体3は負極4とセパレータ5と正極6とを正極6が最外周に位置するように渦巻状に捲回した後、偏平状にプレス成形することにより形成されている。中心付近にリード取り出し孔を有する例えば合成樹脂からなるスペーサ7は、外装缶1の内部の電極体3の上に配置されている。アルミニウムまたはアルミニウム系合金からなり、注液孔10と負極端子の取出し孔9が設けられた蓋体8は、外装缶1の上端開口部に例

えばレーザ溶接により気密に接合されている。なお、注液孔 10 は電解液 30 が外装缶 1 に注液後に、注液孔 10 に挿入されたアルミニウムまたはアルミニウム系合金製の栓体 14 がパルスレーザにより蓋体 8 と溶接され、注液孔 10 が封止されている。

【0024】なお、アルミニウムとしては、純度が 99.3% 以上の純アルミニウムを用いるか、または、アルミニウム系合金としては、JIS 規格 A3003 (Mn の含有率が 1.0~1.5 重量%、Si の含有率が 0.6 重量%以下) を用いると、レーザ溶接の不良を抑制することができるので、これを用いることが望ましい。

【0025】負極端子 11 は、蓋体 8 の取出し孔 9 にガラス製または樹脂製の絶縁体 12 を介してハーメティクシールされている。負極端子 11 の下端面には、リード 13 が接続され、かつ、このリード 13 の他端は電極体 3 の負極 4 に接続されている。

【0026】絶縁紙 19 は、蓋体 8 の外表面全体に被覆されている。スリット 20 を有する下部側絶縁紙 21 は外装缶 1 の底面に配置されている。二つ折りされた PTC (Positive Thermal Coefficient) 素子 22 は、一方の面が外装缶 1 の底面と下部側絶縁紙 21 の間に介装され、かつ他方の面がスリット 20 を通して絶縁紙 21 の外側に延出されている。

【0027】外装チューブ 23 は、外装缶 1 の側面から上下面の絶縁紙 19、21 の周辺まで延出するように配置され、上部側絶縁紙 19 および下部側絶縁紙 21 を外装缶 1 に固定している。

【0028】このような外装チューブ 23 の配置により、外部に延出された PTC 素子 22 の他方の面が下部側絶縁紙 21 の底面に向けて折り曲げられる。

【0029】図 4 (a) 及び (b) はいずれも蓋体 8 の縦断面図である。中心付近には負極端子の取出し孔 9 が孔設され、かつ、この取出し孔 9 から離れた箇所に図 4 (a) に示すような直径 D の縦断面形状が円柱状の電解液の注液孔 10 a または図 4 (b) に示すような上面の直径 D_1 、下面の直径 D_2 の縦断面形状が円錐台形状を有する電解液の注液孔 10 b が孔設されている。注液孔 10 a の直径 D および注液孔 10 b の直径 D_1 は、蓋体 8 の板厚 T に対して、 $D \leq 1.2T$ または $D_1 \leq 1.2T$ とすることが望ましい。

【0030】この注液孔 10 a、10 b は封止用部材としてアルミニウムまたはアルミニウム系合金からなる図 5 (a) ~ (c) に示すような栓体 14 a、14 b、14 c の何れかが挿入された後に、レーザ溶接で密閉・封止されている。すなわち、注液孔 10 a に対しては直径 d で長さ t の円柱状の栓体 14 a が用いられ、注液孔 10 b に対しては上面の直径が d_1 、下面の直径が d_2 、そして長さ t_1 の円錐台形状の栓体 14 b、または、直径 d_1 の球形状の栓体 14 c がそれぞれ用いられている。

栓体 14 a の直径 d および栓体 14 b の直径 d_1 は、栓体 14 a、14 b の長さ t に対して $d \leq 1.2t$ または $d_1 \leq 1.2t_1$ とすることが望ましい。

【0031】なお、各注液孔 10 a、10 b とそれに対応して封止用に挿入される各栓体 14 a、14 b、14 c の対応箇所の寸法関係は、挿入孔 10 a と栓体 14 a では、D は d に近似で T は t に近似であり、注液孔 10 b と栓体 14 b 及び 14 c では、 D_1 は d_1 に近似で、 D_2 は d_2 に近似で、T は t_1 に近似で、かつ、 $D_1 > d_1$ 、 $D_2 > d_2$ である。いずれの場合も、栓体 14 a、14 b、14 c は弱い押圧力で注液孔 10 a、10 b に押圧挿入され、注液孔 10 a、10 b 内で蓋体 8 の板厚 T 内で係止する。なお、この係止位置はそれほど精度を要するものでなく、板厚 T 内で係止していれば足りる。

【0032】これらの栓体 14 a、14 b、14 c は、蓋体 8 の注液孔 10 a、10 b を通して電解液 30 が注液された後に注液孔 10 a、10 b 内に挿入され、蓋体 8 に対して図 6 に示すような矩形波 W_1 を有する前半部と、これより出力の高いピークをもつ三角状波 W_2 を有する後半部を組み合わせた出力パルス波形を有するレーザ光によるスポット溶接により密閉固着されている。

【0033】通常、蓋体 8 の注液孔 10 a、10 b の部分と栓体 14 a、14 b、14 c とのレーザ光によるスポット溶接では、電池組立の工程で注液孔 10 a、10 b から電解液 30 を外装缶 1 の内部に注入する際に電解液 30 が注液孔 10 a、10 b の周辺に付着して残存することが多発する（それらの電解液 30 は、一般に、融点が 100℃ 以下の有機物等で構成される）。

【0034】そのため、蓋体 8 の注液孔 10 a、10 b の部分と栓体 14 a、14 b、14 c との溶接では、表面に電解液 30 が残存した部材を溶接することが避けられないケースが発生し、溶接条件としては好ましくない。その場合、通常のパルス幅を小さくしピーク出力の高いパルスレーザ光（いわゆる三角状波）を用いることで効率よく相互の部材を溶融させるという溶接法を単純に適用しても良好な溶接結果は得られないことが多い。

【0035】従って、上述した本発明により矩形の前半部とこれより出力の高いピークを持つ後半部を組合せた出力パルス波形のような工夫をすると、例えば、図 6 に波形図を示す矩形波 W_1 とこれより出力の高いピークを持つ三角状波 W_2 を組合せた出力パルス波形を有するパルスレーザ光による溶接が、電解液による溶接不良を防げて有効になる。

【0036】この出力パルス波形に付いて説明すると、レーザスポット径と注液孔の径は略等しく設定している。すなわち、注液孔の径が $\phi 1.2$ mm のときレーザスポット径は $\phi 1.5$ mm に設定している。なお、この場合レーザスポット径は $\phi 1.0$ mm ~ $\phi 2.0$ mm の範囲ならば略同様な作用が得られる。

【0037】また、三角状パルス波形の W_2 のピークバ

ワー P2 のパワー密度は $1 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$ であり、矩形パルス W_1 のパワー密度は三角状パルス波形の W_2 のピークパワー P2 の $1/2$ である $0.5 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$ である。

【0038】また、三角状パルス波形 W_2 のパルス幅は 4.7 ms で、矩形パルス波形 W_1 のパルス幅は 5.3 ms である。そして、パルスレーザ光の投入エネルギーは 1 パルス当たり 40~50 J/Puls とした。

【0039】パルスレーザ光の出力のピーク値は $0.5 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$ 以上に設定することが望ましい。それにより、溶接時に蓋体と栓体とを十分な深さの溶接ができるためである。

【0040】すなわち、溶接部に最初に矩形波 W_1 が照射されると、注液孔 10a、10b の周辺に付着して残存する電解液 30 が蒸発する。この蒸発した電解液 30 は栓体 14a、14b、14c と注液孔 10a、10b と接している部分を境に、接している部分より上部のものは蒸発して外気の中に放散し、接している部分より下部のものは大部分が外装缶 1 内の電解液 30 に混入してもとの電解液 30 に戻る。従って、注液孔 10a、10b の溶接箇所はいずれも電解液 30 が除去されて溶接に好適な状態の面となる。この状態で矩形波 W_1 より出力の高いピークをもつ三角状波 W_2 が照射されるので、栓体 14a、14b、14c と注液孔 10a、10b の壁面が溶融して隙間がなくなり良好な密閉状態の溶接が得られる。

【0041】なお、注液孔 10a、10b の溶接は栓体 14a、14b、14c による注液孔 10a、10b の密閉が目的であるので、溶接部の密閉性さえ保証されれば蓋体 8 の表面や裏面に、栓体 14a、14b、14c や蓋体 8 の一部が凸部状等その他の形状に突出して形成されても特に問題はない。

【0042】また、図 7 は本発明の変形例を示すパルス波形図である。上述の実施の形態では矩形パルス波形 W_1 を三角状パルス波形 W_2 に重ね合わせた合成波形を用いたが、前半部を矩形波 W_1 で後半部をこの矩形波 W_1 より出力ピークの高い矩形波 W_2 を組合わせて用いることができる。この場合、矩形パルス W_2 のパワー密度は矩形波 W_1 のピークパワー P2 の $1/2$ であり、また、矩形波 W_2 のパルス幅は 2.3 ms で、矩形パルス波形 W_1 のパルス幅は 5.3 ms である。そして、パルスレーザ光の投入エネルギーは 1 パルス当たり 40~50 J/Puls としている。これらは、レーザ出力波形の制御での分解能が低い場合適用できる。

【0043】なお、前半部の矩形波 W_1 、 W_2 と後半部の三角状波 W_2 、又は矩形波 W_2 は、連続的でなく僅かな時間差を設けても、所定時間内であれば同様な作用が得られる。

【0044】この発明は上記の実施の形態に限定されず、種々変形が可能である。例えば、この発明に用いら

れているパルス波形は、上述したパルス波形に限定されるものでなく、ピーク値に達するまでの時間、出力がピーク値の 2 分の 1 に低下するまでの時間およびパルス幅が一定の条件を満たし、かつ出力がピーク値から 2 分の 1 に低下した後に漸減する形状であれば適用することが出来る。

【0045】次に本発明に係わる密閉電池の製造方法を図 1 を参照して詳細に説明する。まず、アルミニウムまたはアルミニウム系合金からなる有底角形の外装缶 1 内の底面に絶縁紙 2 を配置し、この中に発電要素（例えば正極 6 および負極 4 をセパレータ 5 を挟んで渦巻き状に捲回し、扇平状に成形した電極体 3）を収納する。なお、後述する充電可能な二次電池の場合には、充電可能な形態の発電要素が用いられる。

【0046】次に、外装缶 1 内の電極体 3 上の中心付近にリード取出し孔を有するスペーサ 7 を配置した後、絶縁材 12 を介してハーメティックシールされた電極端子（負極端子 11）および円柱状または深さ方向に狭まりを有する円錐台形状の注液孔 10 を有するアルミニウムまたはアルミニウム系合金からなる蓋体 8 を外装缶 1 の上端開口部に例えばレーザ溶接により気密に接合する。

【0047】次いで、外装缶 1 内に図示しない電解液を蓋体 8 の注液孔 10 を通して注液する。電解液は非水電解液であり、例えば、六弗化リンリチウム等のような電解質をエチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等の有機溶媒で溶解したものであり、電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{FO}_2$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCH_3SO_3 から選ばれる 1 種または 2 種以上のリチウム塩を用いる。

【0048】また、有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、スルホラン、アセトニトリル、ジエチレンカーボネート、ジプロピルカーボネートから選ばれる 1 種または 2 種以上の混合物を用いる。電解質の非水溶媒に対する溶解量は、0.5~1.55 モル/l とすることが望ましい。

【0049】次いで、図 5 (a) から (c) に示したアルミニウムまたはアルミニウム系合金からなり、直径 d の円柱状、上面の直径 d_1 、下面の直径 d_2 の円錐台形状または直径 d の球形状を有する栓体 14a、14b、14c のいずれかを注液孔 10a、10b に挿入する。続いて前述のような図 6 に示す矩形パルス波 W_1 とこれより出力の高いピークをもつ三角状パルス波 W_2 を組み合わせた出力パルス波形を有するレーザ光を栓体 14a、14b、14c 照射してスポット接合し注液孔 10a、10b を塞ぐ。

【0050】次いで蓋体 8 の表面に絶縁紙 19 を位置

し、かつ、外装缶 1 の底部外面にスリット 20 を有する絶縁紙 21 を配置すると共に、この絶縁紙 21 に二つ折りされた PTC 素子 22 を配置し、外装缶 1 を含む全体を外装チューブ 23 に入れ、このチューブ 23 を熱収縮することにより上部側の絶縁紙 19 を蓋体 8 に、下部側の絶縁紙 21 および PTC 素子 22 を外装缶 1 の底部に固定して例えば前述した図 1 および図 2 に示す構造の角型密閉リチウムイオン二次電池のような角型密閉電池を製造する。

【0051】なお、上記実施の形態の変形例として、以下の形態でも実施することもできる。

【0052】負極は、例えばリチウムイオン二次電池の場合、リチウムイオンが出入りされる炭素質物質を含むペーストを銅薄板のような集電体の両面に保持させた構造を形成する。

【0053】正極は、例えばリチウムイオン二次電池の場合、リチウムニッケル酸化合物、リチウムコバルト酸化合物のような活物質を含むペーストを銅薄板のような集電体の両面に保持させた構造に形成する。

【0054】セパレータ 5 としては、例えばリチウムイオン二次電池の場合、ポリプロピレンのような合成樹脂からなる多孔性フィルムを用いる。

【0055】電解液 30 としては、例えばリチウムイオン二次電池の場合、過塩素酸リチウム、ホウ弗化リチウム、六弗化リチウム、六弗化リンリチウム等の電解質をエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートのような有機溶媒で溶解したもの等を用いる。

【0056】本発明では、注液孔 10 を通して電解液 30 を注液した後に、注液孔 10 に栓体 14 を挿入し、栓体 14 をレーザ溶接により蓋体 8 に接合する。レーザ溶接にはスポット溶接が用いられる。スポット溶接のレーザ光の出力パルス波形は図 6 のように矩形波 W_1 とこれより出力の高いピークをもつ三角状波 W_2 を組み合わせた出力パルス波形、または、図 7 に示す、矩形波 W_1 とこれより出力の高いピークをもつ矩形波 W_3 を組み合わせた出力パルス波形を用いる。

【0057】このような出力パルス波形により、矩形パルス波形 W_1 、 W_3 の部分で注液孔 10 および栓体 14 に付着した電解液 30 を蒸発させ、その後、高いピークを有する三角状パルス波形 W_2 、または、矩形波 W_3 により溶接が行われるため、注液孔 10 を気密に塞ぐことができ、封止性（密閉性）の高い密閉電池を得ることができる。したがって、電解液 30 の注入後の注液孔 10 が良好に気密封止された構造を有する高信頼性の密閉電池を製造することができる。

【0058】また、外装缶 1 と電極体 3 との電気的接合は、図 8 に示す構造にしてもよい。すなわち、電極体 3 の最外周をセパレータ 5 とし、その代わりに電極体 3 から正極リード 24 を蓋体 8 の側に設けて、蓋体 8 における電極体 3 側の面に対して正極リード 24 を溶接によ

て接合する。このようにすれば、蓋体 8 と外装缶 1 とは溶接によつて電気的に接合されるので、蓋体 8 を介して間接的に外装缶 1 と電極体 3 とを電気的に接合することができる。

【0059】なお、本発明に係わる密閉電池は角型の密閉電池に限らず、形状が異なるだけで電池としての基本構成が変わらない円筒型等の密閉電池にも同様に適用することができる。

【0060】また、栓体 14 を蓋体 8 にレーザ光によりスポット接合することにより、注液孔 10 を封止するための接合部を小さくすることができる。

【0061】なお、栓体と注液孔の組み合わせは、上述の説明以外にも図 9 (a) ~ (f) に示すような相互の形状を組合わせても同様な作用が得られる。

【0062】すなわち、図 9 (a) に示す縦断面形状が円錐台形状の注液孔 10 d とそれにテーパが対応した円錐台形状の栓体 14 d で、栓体 14 d の高さは蓋体 8 の板厚 T よりも小さい。また、図 9 (b) も同様に縦断面形状が円錐台形状の注液孔 10 e とそれにテーパが対応した円錐台形状の栓体 14 e で、栓体 14 e の高さは蓋体 8 の板厚 T よりも高い。また、図 9 (c) および図 9 (d) はいずれも縦断面形状が円錐台形状の注液孔 10 f、10 g に球状の栓体 14 f、14 g を用いたもので、蓋体 8 の板厚 T に対して注液孔 10 f の直径 d_f は小さく、注液孔 10 g の直径 d_g は大きく形成されている。また、図 9 (e) および図 9 (f) はいずれも縦断面形状が円柱状の注液孔 10 h、10 i にそれぞれ球状と円錐台形状の栓体 14 h と 14 i を用いたものである。いずれの場合も最大外径が注液孔 10 h、10 i の内径と等しい寸法に形成されている。

【0063】これらにより得られた各実施の形態の二次電池では、良好な注液孔 10 の封止性能が得られ、レーザ溶接時に電解液の吹き出し等の不具合が生じなかった。

【0064】

【発明の効果】以上に詳述したように本発明によれば、密閉電池で、注液孔を含む蓋体面の短辺の寸法が小さく、注液孔の周辺に接合部を確保することが困難な場合や、注液孔に電解液の付着が生じている場合でも、高い信頼性で気密封止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係わる角型密閉リチウムイオン二次電池を示す部分切欠斜視図。

【図 2】図 1 の二次電池の縦断面図。

【図 3】図 1 の二次電池の上面図。

【図 4】(a)、(b) はいずれも本発明に係わる二次電池の蓋体の断面図。

【図 5】(a)、(b)、(c) はいずれも本発明に係わる角型密閉二次電池の蓋体の栓体の斜視図。

【図 6】本発明に係わるレーザ光の出力パルス波形図。

11

【図7】本発明に係わるレーザー光の出力パルス波形の変形図。

【図8】本発明に係わる角型密閉リチウムイオン二次電池の別の例を示す部分切欠斜視図。

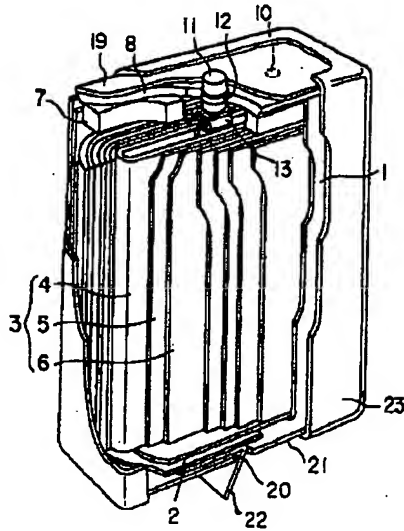
【図9】(a)～(f)はいずれも本発明に係わる二次電池の蓋体と栓体の組合せの変形例を示す縦断面図。 *

* 【符号の説明】

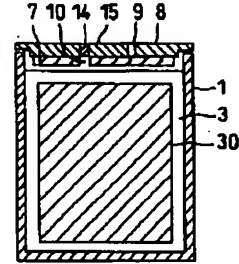
1…外装缶、3…電極体、8…蓋体、10、10a、10b、10d、10e、10f、10g、10h、10i…注液孔、11…電極端子（負極端子）、14、14a、14b、14c、14d、14e、14f、14g、14h、14i…栓体、15…スポット溶接部、

12

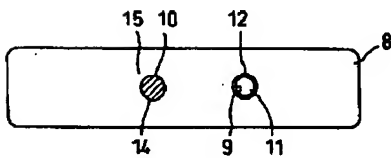
【図1】



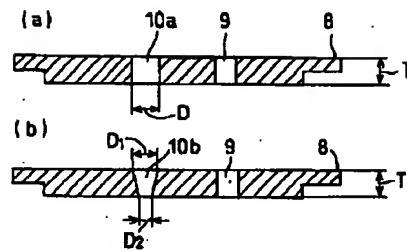
【図2】



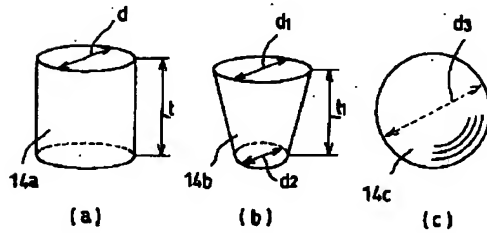
【図3】



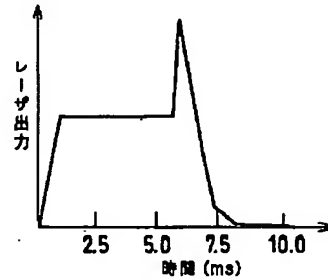
【図4】



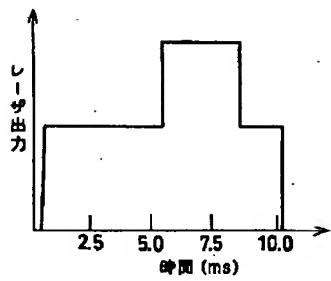
【図5】



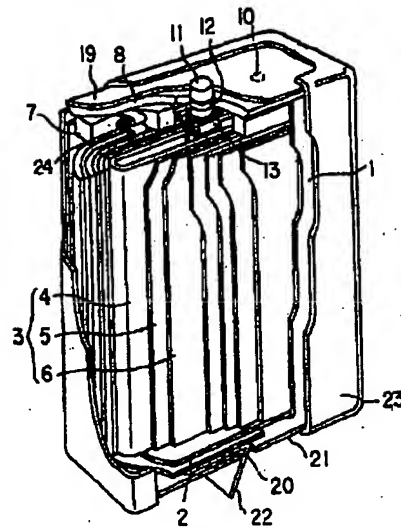
【図6】



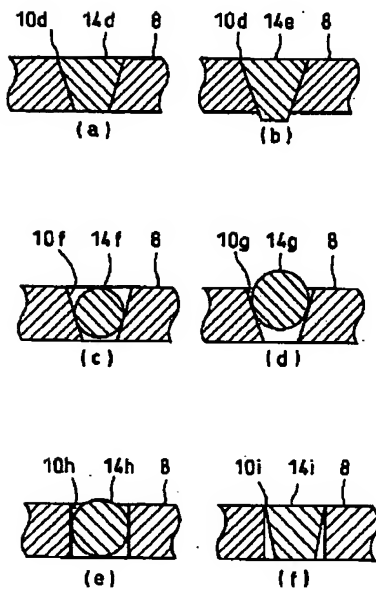
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H011 AA09 CC06 DD13 GG01 HH08
 JJ12 KK02
 5H023 AA03 BB10 CC11 CC14 CC27
 5H029 AJ14 AK03 AL06 AM03 AM07
 BJ02 CJ05 CJ13 DJ02 DJ03
 EJ01 HJ01